

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-109616

(43)Date of publication of application : 11.04.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/96

D01F 9/22

D03D 1/00

D03D 15/12

H01M 4/88

H01M 8/10

(21)Application number : 2001-358917

(71)Applicant : TOHO TENAX CO LTD

(22)Date of filing : 26.11.2001

(72)Inventor : SHIMAZAKI KENJI
TANAKA SHINTARO
TAKAMI YUSUKE

(30)Priority

Priority number : 2001227057 Priority date : 27.07.2001 Priority country : JP

(54) CARBON FIBER SPUN YARN WOVEN FABRIC STRUCTURE FOR HIGH MOLECULAR ELECTROLYTE FUEL CELL ELECTRODE MATERIAL AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high molecular electrolyte fuel cell electrode material free from damage on a high molecular electrolyte film and deterioration of cell performance.**SOLUTION:** This carbon fiber spun yarn woven fabric structure for the high molecular electrolyte fuel cell electrode has a thickness is 0.15-0.60 mm, weight of 50-150 g/m², a specific resistance of 0.20 Ωcm or less, and a surface pile number of 15/mm² or less.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-109616

(P2003-109616A)

(43) 公開日 平成15年4月11日 (2003. 4. 11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 4/96		H 0 1 M 4/96	B 4 L 0 3 7
D 0 1 F 9/22		D 0 1 F 9/22	4 L 0 4 8
D 0 3 D 1/00		D 0 3 D 1/00	Z 5 H 0 1 8
15/12		15/12	Z 5 H 0 2 6
H 0 1 M 4/88		H 0 1 M 4/88	C
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-358917 (P2001-358917)

(22) 出願日 平成13年11月26日 (2001. 11. 26)

(31) 優先権主張番号 特願2001-227057 (P2001-227057)

(32) 優先日 平成13年7月27日 (2001. 7. 27)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003090

東邦テナックス株式会社

東京都文京区本郷二丁目38番16号

(72) 発明者 島崎 賢司

静岡県駿東郡長泉町上土狩234 東邦テナックス株式会社内

(72) 発明者 田中 慎太郎

静岡県駿東郡長泉町上土狩234 東邦テナックス株式会社内

(74) 代理人 100083688

弁理士 高畑 靖世

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子電解質型燃料電池電極材用炭素繊維紡績糸織物構造体、及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高分子電解質膜の損傷のない、電池性能を低下させない高分子電解質型燃料電池電極材を提供する。

【解決手段】 厚さが0. 15～0. 60 mm、目付が50～150 g/m²、比抵抗値が0. 20 Ω cm以下、表面ケバ数が15ヶ/mm²以下である高分子電解質型燃料電池電極材用炭素繊維紡績糸織物構造体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 厚さが0.15～0.60mm、目付が50～150g/m²、厚さ方向の比抵抗値が0.20Ωcm以下、表面ケバ数が15ヶ/mm²以下である高分子電解質型燃料電池電極材用炭素繊維紡績糸織物構造体。

【請求項2】 炭素繊維紡績糸織物構造体の炭素質において、炭素繊維に由来しない炭素質が2質量%以下である請求項1に記載の高分子電解質型燃料電池電極材用炭素繊維紡績糸織物構造体。

【請求項3】 炭素繊維紡績糸の撚り数について、下撚り数が400～600回/m、上撚り数が100～400回/mである請求項1に記載の高分子電解質型燃料電池電極材用炭素繊維紡績糸織物構造体。

【請求項4】 ポリアクリロニトリル系繊維に紡糸オイルを0.01～0.05質量%添着し、空气中で初期酸化温度225～245℃で酸化後、更に250～280℃の温度にて酸化し比重1.30～1.39の酸化繊維を得、得られた酸化繊維に、更に紡糸オイルを0～0.5質量%添着せしめ、紡績加工、次いで織物加工して酸化繊維紡績糸織物を得、得られた酸化繊維紡績糸織物を、温度150～400℃、圧力1～5MPaで圧縮処理後、不活性ガス雰囲気下、1300～2200℃の温度にて焼成し炭素化する高分子電解質型燃料電池電極材用炭素繊維紡績糸織物構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子電解質型燃料電池電極材用炭素繊維紡績糸織物構造体、及びその製造方法に関する。特に高分子電解質型燃料電池内のセパレーターと高分子電解質膜の間に介在させ、集電性とガス拡散性を有する電極材として有用な炭素繊維紡績糸織物構造体、及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】炭素材料は、その導電性、耐熱性、耐薬品安定性に優れているので、従来電池用電極材に用いられている。近年、炭素繊維は、その柔軟性、加工性、成形性等の繊維形態の特徴を活かせる電極材として注目され、高分子電解質型燃料電池に応用されている。

【0003】高分子電解質型燃料電池の電極材に用いる炭素繊維材料としては、特に薄型のシート状で、強度があり、電気抵抗値が低く、柔軟性がある炭素繊維材料の要望が多く、種々の炭素繊維構造体が開発されている。

【0004】高分子電解質型燃料電池用の炭素繊維構造体としては、(1)C/Cペーパー(シート状の炭素繊維強化炭素材料)、(2)炭素繊維不織布、(3)炭素繊維フィラメント織物、並びに、(4)炭素繊維紡績糸織物構造体などが例示され、それぞれ以下のような特徴がある。

【0005】(1)C/Cペーパー

C/Cペーパーは、例えば炭素繊維カットファイバーを抄紙して炭素繊維紙を得、この炭素繊維紙に30～60質量%の樹脂を含浸させた後、圧縮処理し、次いで焼成を行うことにより得られる。

【0006】得られたC/Cペーパーは、樹脂マトリックスに起因する炭素繊維以外の炭素成分が多い。炭素繊維含有率は85質量%以下と低く、表面ケバは少ないが、硬く、脆く、且つ柔軟性がなく、ガスの通過性及び拡散性が悪いなどの問題がある。

10 【0007】(2)炭素繊維不織布

炭素繊維不織布は、例えばポリアクリロニトリル系酸化繊維ステープルを不織布加工して酸化繊維不織布を得、これを焼成することにより得られる。

【0008】得られる炭素繊維不織布は、C/Cペーパーに比べ、柔軟性があり、撥水处理、触媒処理等を連続的に行うことができ、より低コストであり、電極材として期待されている。

【0009】(3)炭素繊維フィラメント織物

炭素繊維織物は通常、その単繊維の直径が4～25μm程度である。500～50000本の連続糸繊維束の織物(炭素繊維フィラメント織物)や、撚りのある紡績糸(スパンヤーン)からなる炭素繊維紡績糸織物構造体がある。炭素繊維フィラメント織物は、例えば炭素繊維フィラメントを製織することによって得られる。

【0010】得られる炭素繊維フィラメント織物は、面方向の熱伝導率及び電気伝導率が高く、表面ケバは比較的少ないが、フィラメントが平面方向に揃っているため、前記の炭素繊維不織布や後記の炭素繊維紡績糸織物構造体より厚さ方向の電気抵抗値がより高い。

30 【0011】(4)炭素繊維紡績糸織物構造体

炭素繊維紡績糸織物構造体は、例えばポリアクリロニトリル系酸化繊維ステープルを紡績して酸化繊維紡績糸を得、これを製織して酸化繊維紡績糸織物にした後、焼成することにより得られる。

【0012】得られる炭素繊維紡績糸織物構造体は、柔軟性があり、炭素繊維フィラメント織物に比べ厚さ方向の通電性が高い。しかも炭素繊維不織布に比べ引張強度が高い。

【0013】しかし、精紡時や製織時及び炭素化時に繊維切れが発生し易い為、炭素繊維紡績糸織物構造体表面ケバが多量に発生し易い。

【0014】即ち、炭素繊維紡績糸織物構造体は、高高度、厚さ方向への繊維配列度が高い為、ガス透過性及び通電性に優れている。しかし、紡績糸が撚り糸(ヤーン)であり、紡績糸のケバ、並びに、織物炭素化時の繊維収縮に伴う繊維切れ及び炭素化炉内壁面での擦れ等により織物表面上にケバ(表面ケバ)が発生し易い。

【0015】これらのケバは、剛直で、高分子電解質膜を傷つけたり膜を貫通させたりする。

50 【0016】高分子電解質型燃料電池は、その内部に電

極材と、厚さ10～40μmの非常に薄く、しかも脆く破れ易い高分子電解質膜との積層構造を有する。従って、この電解質膜と、炭素繊維紡績糸織物電極材とを積層一体化して積層構造を形成する電池製造時に、電解質膜の破損が生じないように配慮する必要がある。

【0017】図1は、電極材として炭素繊維紡績糸織物構造体を用いた高分子電解質型燃料電池における、炭素繊維紡績糸織物構造体2と高分子電解質膜4との積層体の断面を示す概略図である。

【0018】上記したように、炭素繊維紡績糸織物構造体2は、表面ケバ6が発生し易い。

【0019】炭素繊維紡績糸織物構造体2表面に多量の繊維切断端子部(ケバ)6が存在すると、高分子電解質膜4の損傷の原因となり、最終的には得られる電池の性能を低下させる。

【0020】この為、ケバの少ない炭素繊維紡績糸織物構造体の開発が要望されている。

【0021】

【発明が解決しようとする課題】本発明者等は、上記問題を解決すべく鋭意検討した結果、厚さ、目付、比抵抗値、及び表面ケバ数を所定範囲にした炭素繊維紡績糸織物構造体を用いることによって、高分子電解質膜の損傷のない、電池性能を低下させない高分子電解質型燃料電池電極材を得ることができることを知得し、本発明を完成するに至った。

【0022】本発明の目的とするところは、上記問題を解決した高分子電解質型燃料電池電極材用炭素繊維紡績糸織物構造体、及びその製造方法を提供することにある。

【0023】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成する本発明は、以下に記載するものである。

【0024】〔1〕 厚さが0.15～0.60mm、目付が50～150g/m²、厚さ方向の比抵抗値が0.20Ωcm以下、表面ケバ数が15ヶ/mm²以下である高分子電解質型燃料電池電極材用炭素繊維紡績糸織物構造体。

【0025】〔2〕 炭素繊維紡績糸織物構造体の炭素質において、炭素繊維に由来しない炭素質が2質量%以下である〔1〕に記載の高分子電解質型燃料電池電極材用炭素繊維紡績糸織物構造体。

【0026】〔3〕 炭素繊維紡績糸の然り数について、下然り数が400～600回/m、上然り数が100～400回/mである〔1〕に記載の高分子電解質型燃料電池電極材用炭素繊維紡績糸織物構造体。

【0027】〔4〕 ポリアクリロニトリル系繊維に紡糸オイルを0.01～0.05質量%添着し、空气中で初期酸化温度225～245℃で酸化後、更に250～280℃の温度にて酸化し比重1.30～1.39の酸化繊維を得、得られた酸化繊維に、更に紡糸オイルを0

～0.5質量%添着せしめ、紡績加工、次いで織物加工して酸化繊維紡績糸織物を得、得られた酸化繊維紡績糸織物を、温度150～400℃、圧力1～50MPaで圧縮処理後、不活性ガス雰囲気下、1300～2200℃の温度にて焼成し炭素化する高分子電解質型燃料電池電極材用炭素繊維紡績糸織物構造体の製造方法。

【0028】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0029】本発明の高分子電解質型燃料電池用電極材を形成する炭素繊維紡績糸織物構造体は、厚さが0.15～0.60mmであり、目付が30～150g/m²であり、比抵抗値が0.20Ωcm以下であり、且つケバ数が15ヶ/mm²以下である。

【0030】炭素繊維紡績糸織物構造体の厚さが0.15mm未満の場合は、炭素繊維織物構造体の強力が低下し、電池形成加工時における、切断、伸びが発生し易くなり、ケバが多量に発生するなどの不具合を生ずるので好ましくない。

【0031】炭素繊維紡績糸織物構造体の厚さが0.60mmを超える場合は、厚さ方向の電気抵抗値が増加するので好ましくない。

【0032】炭素繊維紡績糸織物構造体の目付が30g/m²より低い場合は、炭素繊維織物構造体の強力が低下し、加工時における、切断、伸びが発生し易くなるので好ましくない。

【0033】炭素繊維紡績糸織物構造体の目付が150g/m²より高い場合は、厚さ方向の電気抵抗値が増加するので好ましくない。

【0034】炭素繊維紡績糸織物構造体の比抵抗値が0.20Ωcmを超える場合は、電池性能が低下するので好ましくない。

【0035】本発明の高分子電解質型燃料電池用電極材を形成する炭素繊維紡績糸織物構造体は、表面ケバ数が15ヶ/mm²以下である。

【0036】炭素繊維紡績糸織物構造体の表面ケバとは、炭素繊維織物表面の繊維切断端子のことをいう。

【0037】表面ケバの発生要因及び種類としては以下のものが挙げられる。

- ・原料繊維の切断に起因する繊維切断端子
 - ・紡績加工(カード加工、及び精紡での紡績糸加工)での繊維損傷による繊維切断端子
 - ・織物加工での繊維損傷による繊維切れ
 - ・炭素化時の炉内壁面やガイド接触による擦れによる繊維切断端子
 - ・炭素化時の繊維収縮による繊維切断端子
- 炭素繊維紡績糸織物構造体の表面ケバ数が15ヶ/mm²を超える場合は、高分子電解質膜にキズが発生したり、膜に貫通孔が発生するなど、高分子電解質膜を損傷する可能性が高くなり好ましくない。更に表面ケバは、表面の擦れ等により脱落し微粉末(フリースケバ)となり

高分子電解質膜の損傷や、紡績糸織物構造体における空隙を閉塞させガス拡散性を阻害する。

【0038】また、炭素繊維紡績糸織物構造体は、炭素繊維不織布に比べ、厚さ方向の剛性が高い為、表面ケバの上限値は低く制限される。

【0039】本発明の高分子電解質型燃料電池用電極材を形成する炭素繊維紡績糸織物構造体のX線結晶サイズは、1.3～3.5nmが好ましい。

【0040】炭素繊維紡績糸織物構造体のX線結晶サイズが1.3nm未満の場合は、電気伝導性が悪い、電池性能が低下するなどの不具合を生ずるので好ましくない。

【0041】炭素繊維紡績糸織物構造体のX線結晶サイズが3.5nmを超える場合は、繊維が脆くなり、ケバ発生が大となるので好ましくない。

【0042】本発明の炭素繊維紡績糸織物構造体の炭素質において、樹脂マトリックス等に起因する、炭素繊維に由来しない炭素質は2質量%以下であることが好ましい。

【0043】炭素繊維紡績糸織物構造体の炭素質において、炭素繊維に由来しない炭素質が2質量%を超える場合、この構造体で形成された電極材は、硬く、脆く、且つ柔軟性がない、ガスの通過性及び拡散性が悪いなどの不具合を生ずるので好ましくない。

【0044】本発明の炭素繊維紡績糸織物構造体は、その物性が上記範囲内であれば、その製造方法としては、特に限定されるものではないが、例えば以下の製造方法により製造することができる。

【0045】(ブリカーサー)一般に炭素繊維の原料であるブリカーサーは、ポリアクリロニトリル系繊維(ブリカーサー)、セルロース系繊維(ブリカーサー)、及びビッチ系繊維(ブリカーサー)に分類することができる。

【0046】本発明の炭素繊維紡績糸織物構造体の原料であるブリカーサーは、上記ブリカーサーのうちでもポリアクリロニトリル系繊維(ブリカーサー)が好ましい。このブリカーサーはアクリロニトリルモノマーとコモノマーとの共重合体が好ましい。

【0047】ブリカーサー中のアクリロニトリル単位は、モノマー単位及びコモノマー単位総量に対して90～98質量%が好ましい。コモノマーとしては、アクリル酸メチルエステル、アクリルアミド、イタコン酸等のビニルモノマーなどが例示される。

【0048】本発明の炭素繊維紡績糸織物構造体の製造方法の初期工程においては、ポリアクリロニトリル系繊維(ブリカーサー)の紡糸オイル(油剤)として燐系オイルを用い、ブリカーサーに対する油剤付着量を0.01～0.05質量%にする。

【0049】ポリアクリロニトリル系ブリカーサーの紡糸オイル(油剤)としては、アルキル基又はアリル基を

有するホスフォネート又はホスフェート、並びに、これらの混合物等(アニオン系、カチオン系、又はノニオン系分散剤を含む)が例示できる。具体的には、ブチルホスフェート($C_4H_9PO_4$)からなる油剤などがある。

【0050】油剤付着量が0.01質量%未満の場合は、ブリカーサー紡績時ブリカーサーのローラーへの巻きつきが発生するので好ましくない。

【0051】油剤付着量が0.05質量%を超える場合は、ブリカーサーを酸化処理時、繊維間の膠着が発生して繊維表面欠陥が生じ、酸化繊維の紡績時、酸化繊維織物加工時及び酸化繊維の炭素化時に、表面ケバ発生が多発するので好ましくない。

【0052】(酸化処理)上記ブリカーサーは、空気中で、初期酸化温度220～245℃で10～60分酸化処理後、温度勾配0.2～0.9℃/minで最高温度250～280℃まで昇温され酸化処理される。

【0053】得られる酸化繊維の比重を1.30～1.39に制御する。この酸化繊維に、更に燐系オイルを0～0.5質量%付着させると共に、燐含有量を20～250ppmに調整することが好ましい。

【0054】初期酸化温度が245℃より高いと繊維と繊維表面間の融着が生じ、これが繊維表面の欠陥部となり、繊維強度が低下し、表面ケバ発生の要因となるので好ましくない。

【0055】初期酸化温度が220℃より低いと、酸化繊維の所定の比重到達までに長時間を要し生産性が低下するので好ましくない。

【0056】酸化繊維の適正な織度は、0.8～4.4dtexである。

【0057】織度の調整は、用いられるブリカーサーの織度、酸化時のリラックス条件により実施することができる。

【0058】酸化繊維の織度が0.8dtexより低い場合は、単繊維の強度が低い為、織物加工時及び炭素化時に糸切れが生じ易い、繊維の収束(分散性低下)により加工性が低下する、並びに、表面ケバが発生し易いなどの不具合を生ずるので好ましくない。

【0059】酸化繊維の織度が4.4dtexより高い場合は、酸化時間が長時間となり生産性が悪い、炭素化時に繊維強度低下し表面ケバが発生し易いなどの不具合を生ずるので好ましくない。

【0060】酸化繊維の適正な比重は1.30～1.39が好ましい。

【0061】酸化繊維の比重が1.30より低い場合は、耐熱性が悪い為、炭素化時に炭素繊維強度が劣化する、炭素繊維織物表面にケバが発生し易いなどの不具合を生ずるので好ましくない。

【0062】酸化繊維の比重が1.39より高い場合は、酸化繊維の強度及び伸度が低下する、炭素繊維織物表面にケバが発生し易いなどの不具合を生ずるので好ま

しくない。

【0063】酸化繊維の適正な乾強度は 1.5 g/dtex 以上であり、適正な乾伸度は8%以上である。

【0064】酸化繊維の乾強度が 1.5 g/dtex より低い場合は、紡績加工性が低下する、表面ケバが発生し易いなどの不具合を生ずるので好ましくない。

【0065】酸化繊維の乾伸度が8%より低い場合も、紡績加工性が低下する、表面ケバが発生し易いなどの不具合を生ずるので好ましくない。

【0066】酸化繊維の適正な結節強度は 0.8 g/dtex 以上であり、適正な結節伸度は4%以上である。

【0067】酸化繊維の結節強度が 0.8 g/dtex より低い場合は、紡績加工性低下及び炭素繊維紡績糸織物構造体の強度低下、並びに、表面ケバが発生し易いなどの不具合を生ずるので好ましくない。

【0068】酸化繊維の結節伸度が4%より低い場合も、紡績加工性低下及び炭素繊維紡績糸織物構造体の強度低下、並びに、表面ケバが発生し易いなどの不具合を生ずるので好ましくない。

【0069】(紡績加工)上記酸化繊維は、定長カット又はトウリアクターでバイアスカットして短繊維にされ、この短繊維は酸化繊維紡績糸に紡績加工される。

【0070】短繊維の平均カット長は $25\sim 65\text{ mm}$ が好ましく、この範囲以外の場合は、紡績時糸切れを生ずる、表面ケバが発生し易いなどの不具合を生ずるので好ましくない。

【0071】酸化繊維紡績糸のクリンプ率は $8\sim 25\%$ が好ましい。

【0072】酸化繊維紡績糸のクリンプ率が8%より低い場合は、繊維同士の絡み合いが少なく、織物加工時糸切れを生じ易いので好ましくない。

【0073】酸化繊維紡績糸のクリンプ率が25%より高い場合は、酸化繊維紡績糸を構成する単繊維の強度が低下し、織物加工時糸切れを生じ易いので好ましくない。

【0074】酸化繊維紡績糸のクリンプ数は $2.0\sim 5.5\text{ ㄱ/cm}$ が好ましい。

【0075】酸化繊維紡績糸のクリンプ数が 2.0 ㄱ/cm より低い場合は、繊維同士の絡み合いが少なく、織物加工時糸切れを生じ易いので好ましくない。

【0076】酸化繊維紡績糸のクリンプ数が 5.5 ㄱ/cm より高い場合は、酸化繊維紡績糸を構成する単繊維の強度が低下し、織物加工時糸切れを生じ易いので好ましくない。

【0077】酸化繊維の紡績加工に用いる油剤の種類としては、アルキル基又はアリル基を有するホスフォネート又はホスフェート、並びに、これらの混合物等(アニオン系、カチオン系、又はノニオン系分散剤を含む)が例示される。

【0078】上記燐系油剤の酸化繊維への付着量は0. 50

50質量%以下が好ましく、また酸化繊維中の燐含有量で $20\sim 250\text{ ppm}$ になるように、燐系油剤を付着させるのが好ましい。

【0079】油剤付着量が0.50質量%を超える場合は、ブリーカーを酸化処理時、繊維間の膠着が発生して繊維表面欠陥が生じ、酸化繊維の紡績時、酸化繊維織物加工時及び酸化繊維の炭素化時に、表面ケバ発生が多発するので好ましくない。

【0080】酸化繊維中の燐含有量が 20 ppm 未満の場合は、酸化繊維の耐熱性が低下し、炭素化時に繊維切れを生じ織物の表面ケバ発生の原因となるので好ましくない。

【0081】酸化繊維中の燐含有量が 250 ppm を超える場合は、炭素化時に繊維表面が膠着(繊維と繊維表面が微接着)し繊維切れの原因となるので好ましくない。

【0082】得られる酸化繊維紡績糸の番手としては、 $30\sim 50$ 番手の双子が好ましく、捻り数は、 $100\sim 800\text{ 回/m}$ が好ましく、更に好ましくは、下捻り $400\sim 600\text{ 回/m}$ 、上捻り $100\sim 400\text{ 回/m}$ である。

【0083】下捻りの捻り数が 400 回/m 未満の場合、又は上捻りの捻り数が 100 回/m 未満の場合は、紡績糸強度が低い、製織時に紡績糸切れが発生し、製織加工性が低下する、表面ケバが発生し易い、並びに、炭素繊維紡績糸織物強度が著しく低下するなどの不具合を生ずるので好ましくない。

【0084】下捻りの捻り数が 600 回/m を超える場合、又は上捻りの捻り数が 400 回/m を超える場合は、紡績糸織物の加工性は良いが、炭素化時に繊維収縮に伴う繊維切れが生じ、織物表面ケバが発生し易いので好ましくない。

【0085】酸化繊維紡績糸1本当たりに用いられる単繊維本数は $90\sim 900$ 本が好ましい。

【0086】(製織)この酸化繊維紡績糸を製織して酸化繊維紡績糸織物を得る。

【0087】酸化繊維紡績糸織物の織り形態は、この織物を炭素化後電極材として用いた場合、電極材のカット時目ずれの少ない平織りが好ましい。

【0088】酸化繊維紡績糸織物について、厚さは $0.5\sim 2.0\text{ mm}$ 、高密度は $0.15\sim 0.45\text{ g/cm}^3$ 、目付は $70\sim 250\text{ g/m}^2$ が好ましい。

【0089】また、酸化繊維紡績糸織物中の紡績糸の打ち込み本数は $4\sim 24\text{ 本/cm}$ が好ましい。

【0090】(圧縮処理)この酸化繊維紡績糸織物を樹脂処理して又は樹脂処理せずに圧縮処理した後、炭素化炉高温部内壁やガイドに直接接触しない方法にて、不活性ガス中で $1300\sim 2200^\circ\text{C}$ の温度で炭素化することにより得ることができる。表面ケバ発生改善の為に、酸化繊維紡績糸織物を圧縮処理して表面ケバを表層

の内部方向へ抑え込むことが好ましい。

【0091】圧縮処理前に樹脂処理を行うことは、圧縮処理の効果がより発揮されるので、より好ましい。

【0092】この樹脂処理においては、酸化繊維紡績糸織物を所定の濃度の樹脂浴に浸漬し、樹脂を10.0質量%以下の範囲で添着させることが好ましい。

【0093】樹脂の添着量が10.0質量%より多い場合は、炭素繊維紡績糸織物の柔軟性が損なわれ、脆性が高くなるので好ましくない。

【0094】樹脂処理に用いる樹脂の種類としては、ポリアクリル酸エステル、カルボキシメチルセロース及び、ポリビニルアルコール等の（環境面から有機溶剤を使用しない）水溶性の樹脂が好ましい。

【0095】圧縮処理は、樹脂処理なし又は樹脂処理後に行われるが、上述したように、圧縮処理時によるケバ抑制効果は、あらかじめ樹脂処理後、圧縮処理する方が発揮し易い。

【0096】圧縮処理温度は150～400℃が好ましい。

【0097】圧縮処理温度が150℃より低い場合は、ケバ抑制効果が小さいので好ましくない。

【0098】圧縮処理温度が400℃より高い場合は、圧縮処理後の酸化繊維紡績糸織物の強度低下、炭素化時の炭素繊維紡績糸織物構造体の強度低下などの不具合を生ずるので好ましくない。

【0099】圧縮処理の圧力は1～50MPaが好ましい。

【0100】圧縮処理の圧力が1MPaより低い場合は、ケバ抑制効果が小さいので好ましくない。

【0101】圧縮処理の圧力が50MPaより高い場合は、圧縮処理後の酸化繊維紡績糸織物の強度が低下する、炭素化時の炭素繊維紡績糸織物構造体の強度が低下する、並びに、ケバ発生の要因となるなどの不具合を生ずるので好ましくない。

【0102】圧力処理装置は、ホットプレス又は熱ローラーのいずれでも良い。

【0103】（炭素化）圧縮処理した酸化繊維紡績糸織物は、連続的に、不活性ガス雰囲気下、1300～2200℃の温度にて焼成し炭素化する。不活性ガスとしては、窒素、アルゴン、ヘリウム等が用いられる。

【0104】焼成温度が1300℃より低い場合は、得られる炭素繊維紡績糸織物構造体の電気抵抗値が増加するので好ましくない。

【0105】焼成温度が2200℃より高い場合は、電気抵抗値が低下し、測定値のバラツキが少なく安定した値を示すが、炭素繊維紡績糸織物構造体の強度が低下する、ケバが発生し易いなどの不具合を生ずるので好ましくない。

【0106】炭素化時における紡績糸織物の収縮率は0～15%が好ましい。

【0107】紡績糸織物にかかる張力が少ないと酸化繊維は炭素化時に熱収縮する。炭素化時における紡績糸織物の収縮率が0%未満の場合（紡績糸織物に張力をかけ収縮を抑え、引っ張って伸ばした状態の場合）は、過度な張力をかけ収縮を規制し伸ばし過ぎる場合に相当する。この場合は、繊維切れを生じ表面ケバ発生の要因となるので好ましくない。

【0108】炭素化時における紡績糸織物の収縮率が15%を超える場合は、繊維強度が低下する、並びに、炭素化時に、織物に皺、折れを生じ、炭素化炉内部で蛇行し、炉内への垂れ込みにより、炉壁に接触する為、ケバ発生の要因となるなどの不具合を生ずるので好ましくない。

【0109】焼成炉の形式については、タテ型炉及びヨコ型炉どちらでもよいが、紡績糸織物表面を焼成炉内部（粗な壁面、ガイド）で擦らないようにすることが好ましい。ヨコ型炉の場合は、炉底において紡績糸織物素材の底面を擦らないようにすることが好ましい。例えば、炭素材のベルトコンベヤー、又は、柔軟性があり、高目付、且つ高強度の炭素繊維フェルトを並走させ炭素化することにより、擦過によるケバの発生を抑制することができる。

【0110】

【実施例】本発明を以下の実施例及び比較例により詳述する。

【0111】以下の実施例及び比較例の条件により酸化繊維紡績糸織物、炭素繊維紡績糸織物等を作製し、得られた酸化繊維紡績糸織物、炭素繊維紡績糸織物等の諸物性値を、以下の方法により測定した。

【0112】厚さ：直径30mmの円形圧板で200gの荷重(2.8kPa)時の厚さを測定した。

【0113】比重：液置換法（JIS R7601、置換液：エチルアルコール）により測定した。

【0114】繊維性能：乾強度、乾伸度、結節強度、結節伸度はJIS L1015により測定した。

【0115】表面ケバ数：炭素繊維織物の上面及び下面の顕微鏡写真（倍率50倍）をとり、それぞれ5mm角の繊維切断端子の数を測定し、下式により算出した。

ケバ数（ヶ/mm²）＝〔（上面の表面の繊維切断端子の数＋下面の表面の繊維切断端子の数）／2〕÷25×線結晶サイズ：広角X線回折測定での2θのピークの半値幅と下記のシェラーの式より求めた。

X線結晶サイズ（nm）＝（k×λ）／β×cosθ

k：装置定数 0.90

λ：X線波長 0.154nm

β：2θ＝26.0°付近の最大ピークの半値幅

通電性（比抵抗値）：2枚の50mm角（厚さ10mm）の金メッキした電極に炭素繊維紡績糸織物構造体の両面を圧力1MPaで挟み、両電極間の電気抵抗値

（R）を測定し、厚さ（T）と接触面積（S）より下式

にて算出した。

通電性(比抵抗値: Ωcm) = $(R \times S) / T$

実施例1~3

アクリロニトリル93質量%、アクリル酸メチル4質量%、イタコン酸2質量%を共重合させた繊維1.6 d t e xのアクリル繊維にブチルホスフェート0.01質量%、エチレングリコール0.01質量%付着させ、この繊維を空気中にて初期酸化温度225℃で1 h r s、更に260℃で1.5 h r s酸化処理した。

【0116】得られた繊維2.3 d t e x、比重1.37、クrimp数3.8ヶ/cm、クrimp率13%、乾強度2.9 g/d t e x、乾伸度25%、結節強度0.7 g/d t e x、結節伸度5%、平均カット長51mmの酸化繊維ステープルは、更にブチルホスフェート0.25質量%を添着処理した(燐含有量は53 p p m)。*

表 1

実施例No.		実施例1	実施例2	実施例3
樹脂処理	樹脂種類	未処理	FVA	PVA
	付着量 %	0	1.3	5.5
圧縮処理	温度 ℃	200	200	200
	圧力 M P a	30	30	30
圧縮処理後の酸化繊維織物	目付 g/m ²	219	207	207
	厚さ mm	0.39	0.33	0.32
炭素化	雰囲気	窒素	窒素	窒素
	温度 ℃	1850	1850	1850
炭素繊維	目付 g/m ²	120	125	129
	厚さ mm	0.52	0.35	0.27
紡績糸織物	表面ヶ数 ヶ/mm ²	12	7	5
	比抵抗値 Ωcm	0.10	0.08	0.05
	炭素繊維含有率 %	99	99	98

【0122】比較例1

アクリロニトリル93質量%、アクリル酸メチル4質量%、イタコン酸2質量%を共重合させた繊維1.6 d t e xのアクリル繊維にブチルホスフェート0.65質量%付着させ、この繊維を空気中にて225℃で1 h r s、更に260℃で1.5 h r s酸化処理した。

【0123】得られた繊維2.3 d t e x、比重1.38、クrimp数4.1ヶ/cm、クrimp率12%、乾強度2.1 g/d t e x、乾伸度21%、結節強度0.3 g/d t e x、結節伸度2%、平均カット長51mmの酸化繊維ステープル(燐含有量は155 p p m)を紡績し、上燃り250回/m、下燃り550回/mの40番手双糸を得た。

【0124】この紡績糸を用い、縦、緯共に織り密度が17本/cmの平織りを作製した。

【0125】得られた酸化繊維紡績糸織物の目付は211 g/m²、厚さは0.53mmであった。

【0126】更に、ヨコ型炉にて、1850℃、窒素気

*【0117】得られた酸化繊維を紡績し、上燃り250回/m、下燃り550回/mの40番手双糸を得た。

【0118】この紡績糸を縦、緯共に織り密度が17本/cmの平織りを作製した。

【0119】得られた酸化繊維紡績糸織物の目付は209 g/m²、厚さは0.54mmであった。

【0120】更に、この酸化繊維紡績糸織物を表1に示すように樹脂処理した後、酸化繊維織物又は未樹脂処理の酸化繊維織物を圧縮処理し、ヨコ型炉にて、1850℃、窒素気流中で、目付500 g/m²の炭素繊維フェルトの上に載せ、連続的に並走させ炭素化することにより表面ヶバの少ない炭素繊維紡績糸織物を得ることができた。

【0121】

【表1】

流中で、目付500 g/m²の炭素繊維フェルトの上に載せ、連続的に並走させ炭素化を行った。しかし、得られた炭素繊維紡績糸織物は、表2に示すように表面ヶバの多いものであった。

【0127】比較例2

アクリロニトリル93質量%、アクリル酸メチル4質量%、イタコン酸2質量%を共重合させた繊維1.6 d t e xのアクリル繊維にブチルホスフェート0.01質量%、エチレングリコール0.01質量%付着させ、この繊維を空気中にて初期酸化温度225℃で1 h r s、更に270℃で5.0 h r s酸化処理した。

【0128】得られた繊維2.3 d t e x、比重1.43、クrimp数3.3ヶ/cm、クrimp率11%、乾強度1.9 g/d t e x、乾伸度18%、結節強度0.2 g/d t e x、結節伸度1%、平均カット長51mmの酸化繊維ステープル(燐含有量は11 p p m)を紡績し、上燃り270回/m、下燃り580回/mの40番手双糸を得た。

【0129】この紡績糸を用い、縦、緯共に織り密度が17本/cmの平織りを作製した。

【0130】得られた酸化繊維紡績糸織物の目付は223g/m²、厚さは0.52mmであった。

【0131】更に、この酸化繊維紡績糸織物をヨコ型炉にて、1850℃、窒素気流中で、目付500g/m²の炭素繊維フェルトの上に載せ、連続的に並走させ炭素化を行った。しかし、得られた炭素繊維紡績糸織物は、表2に示すように表面ケバの多いものであった。

【0132】比較例3

アクリロニトリル93質量%、アクリル酸メチル4質量%、イタコン酸2質量%を共重合させた織度1.6d texのアクリル繊維にブチルホスフェート0.01質量%、エチレングリコール0.01質量%附着させ、この繊維を空気中にて初期酸化温度225℃で1hrs、更に250℃で0.3hrs酸化処理した。

【0133】得られた織度2.2d tex、比重1.27、クリンプ数4.1ヶ/cm、クリンプ率13%、乾強度2.2g/d tex、乾伸度24%、結節強度0.8g/d tex、結節伸度6%、平均カット長51mmの酸化繊維ステープルは、更にブチルホスフェート0.25質量%を添着処理した（燐含有量は55ppm）。

【0134】得られた酸化繊維を紡績し、上撚り240回/m、下撚り600回/mの40番手双糸を得た。

【0135】この紡績糸を用い、縦、緯共に織り密度が17本/cmの平織りを作製した。

【0136】得られた酸化繊維紡績糸織物の目付は210g/m²、厚さは0.52mmであった。

【0137】更に、この酸化繊維紡績糸織物を表2に示すように樹脂処理後の酸化繊維織物を圧縮処理し、ヨコ型炉にて、1850℃、窒素気流中で、目付500g/m²の炭素繊維フェルトの上に載せ、連続的に並走させ炭素化を行った。しかし、得られた炭素繊維紡績糸織物は、表2に示すように表面ケバの多いものであった。

【0138】比較例4

アクリロニトリル93質量%、アクリル酸メチル4質量%、イタコン酸2質量%を共重合させた織度1.6d texのアクリル繊維にブチルホスフェート0.01質量%、エチレングリコール0.01質量%附着させ、この繊維を空気中にて初期酸化温度225℃で1hrs、更に260℃で1.5hrs酸化処理した。

【0139】得られた織度2.3d tex、比重1.37、クリンプ数3.8ヶ/cm、クリンプ率13%、乾強度2.9g/d tex、乾伸度25%、結節強度0.

7g/d tex、結節伸度5%、平均カット長51mmの酸化繊維ステープルは、更にブチルホスフェート0.75質量%を添着処理した（燐含有量は153ppm）。

【0140】得られた酸化繊維を紡績し、上撚り250回/m、下撚り550回/mの40番手双糸を得た。

【0141】この紡績糸を縦、緯共に織り密度が17本/cmの平織りを作製した。

【0142】得られた酸化繊維紡績糸織物の目付は209g/m²、厚さは0.53mmであった。

【0143】更に、この酸化繊維紡績糸織物を表2に示すように樹脂処理した酸化繊維織物を圧縮処理し、ヨコ型炉にて1850℃、窒素気流中で、目付500g/m²の炭素繊維フェルトの上に載せ、連続的に並走させ炭素化を行った。しかし、得られた炭素繊維紡績糸織物は、表2に示すように表面ケバの多いものであった。

【0144】比較例5

アクリロニトリル93質量%、アクリル酸メチル4質量%、イタコン酸2質量%を共重合させた織度1.6d texのアクリル繊維にブチルホスフェート0.01質量%、エチレングリコール0.01質量%附着させ、この繊維を空気中にて初期酸化温度225℃で1hrs、更に260℃で1.5hrs酸化処理した。

【0145】得られた織度2.3d tex、比重1.37、クリンプ数3.8ヶ/cm、クリンプ率13%、乾強度2.9g/d tex、乾伸度25%、結節強度0.7g/d tex、結節伸度5%、平均カット長51mmの酸化繊維ステープルは、更にブチルホスフェート0.25質量%を添着処理した（燐含有量は53ppm）。

【0146】得られた酸化繊維を紡績し、上撚り250回/m、下撚り550回/mの40番手双糸を得た。

【0147】この紡績糸を用い、縦、緯共に織り密度が17本/cmの平織りを作製した。

【0148】得られた酸化繊維紡績糸織物の目付は209g/m²、厚さは0.54mmであった。

【0149】更に、この酸化繊維紡績糸織物を表2に示すようにカルボキシメチルセルローズ（CMC）にて処理した酸化繊維織物を圧縮処理しヨコ型炉にて、2550℃、窒素気流中で、目付500g/m²の炭素繊維フェルトの上に載せ、連続的に並走させ炭素化を行った。しかし、得られた炭素繊維紡績糸織物は、表2に示すように表面ケバの多いものであった。

【0150】

【表2】

表 2

比較例No.		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
ポリカーボネート	繊維度 dtex	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
	油剤% アクリル系	0.65 ×	0.01	0.01	0.01	0.01
	油剤% エポキシ系	0	0.01	0.01	0.01	0.01
酸化繊維	繊維度 dtex	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
	比重	1.38	1.43 ×	1.27 ×	1.37	1.37
	油剤% アクリル系	0	0	0.25	0.75 ×	0.25
	炭含有量 ppm	155	11 ×	55	153	53
酸化繊維紡績糸 香手		2/40	2/40	2/40	2/40	2/40
酸化繊維 織物	織り形態	平織	平織	平織	平織	平織
	織り密度 本/cm	17	17	17	17	17
	厚さ mm	0.53	0.52	0.52	0.53	0.54
	目付 g/m ²	211	223	210	209	209
樹脂処理	樹脂種類	未処理	未処理	PVA	PVA	CMC
	付着量 %	0	0	1.5	1.3	15 ×
圧縮処理	温度 ℃	常温 ×	常温 ×	200	200	200
	圧力 MPa	0 ×	0 ×	30	30	30
圧縮処理後の 酸化繊維織物	目付 g/m ²	211	223	207	206	203
	厚さ mm	0.53	0.52	0.35	0.36	0.29
炭素化	雰囲気	窒素	窒素	窒素	窒素	窒素
	温度 ℃	1850	1850	1850	1850	2550 ×
炭素繊維 紡績糸 織物	目付 g/m ²	121	125	116	121	112
	厚さ mm	0.54	0.53	0.34	0.36	0.35
	表面ケバ数 個/mm ²	19 ×	39 ×	28 ×	25 ×	35 ×
	比抵抗値 Ω cm	0.23 ×	0.24 ×	0.24 ×	0.26 ×	0.21 ×
炭素繊維含有率 %		99	99	99	99	96 ×

【0151】

【発明の効果】本発明の高分子電解質型燃料電池電極材用炭素繊維紡績糸織物構造体は、厚さ、目付、比抵抗値、及び表面ケバ数を所定範囲にしているの、高分子電解質膜の損傷のない、電池性能を低下させない高分子電解質型燃料電池電極材を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

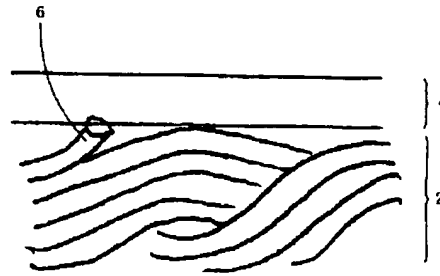
【図1】電極材として炭素繊維紡績糸織物構造体を用い

た高分子電解質型燃料電池における、炭素繊維紡績糸織物構造体と高分子電解質膜との積層体の断面を示す概略図である。

【符号の説明】

- 2 炭素繊維紡績糸織物構造体
- 4 高分子電解質膜
- 6 表面ケバ

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

H01M 8/10

識別記号

F I

H01M 8/10

テーマコード (参考)

(72)発明者 高見 祐介

静岡県駿東郡長泉町上土狩234 東邦テナ
ックス株式会社内

F ターム (参考) 4L037 CS03 FA05 FA15 FA19 PA55
PC03 PC05 PC11 PS00 PS02
UA04
4L048 AA05 AB01 BA01 BA02 CA00
CA15 DA24 EB00 EB05
5H018 AA06 AS02 AS03 BB00 BB01
BB03 BB17 DD06 EE05 HH00
HH03 HH05 HH06 HH08 HH09
5H026 AA06 BB00 BB01 BB02 BB10
CX03 EE05 HH00 HH05 HH06
HH08 HH09